


**Production of catalyst, e.g. for hydrogenation, oxidation or fuel cell electrocatalyst, involves hydrolysis and condensation of sub-group metal salt (s) in basic aqueous solution and in situ immobilization of oxide nanoparticles on support**

**Patent number:** DE10211701  
**Publication date:** 2003-09-25  
**Inventor:** REETZ MANFRED THEODOR (DE); LOPEZ MARCEL (DE)  
**Applicant:** STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** *B01J21/18; B01J23/40; B01J23/62; B01J23/652; B01J35/00; B01J37/02; H01M4/86; H01M4/88; H01M4/92; B01J21/00; B01J23/40; B01J23/54; B01J35/00; B01J37/00; H01M4/86; H01M4/88; H01M4/90; (IPC1-7): B01J37/02; B01J23/38; B01J27/232; H01M8/02*  
- **europaean:** B01J21/18; B01J23/40; B01J23/62H4; B01J23/652D; B01J35/00C; B01J37/02B10; H01M4/86B; H01M4/88; H01M4/92B  
**Application number:** DE20021011701 20020316  
**Priority number(s):** DE20021011701 20020316

**Also published as:**

 WO03078056 (A1)  
EP1487572 (A1)  
US2005148464 (A1)  
CA2479261 (A1)  
AU2003214069 (A1)

[Report a data error here](#)

**Abstract of DE10211701**

Production of catalysts containing mono- or multi-metal oxide (I) particles, fixed to a support (II), comprises hydrolysis and (co)condensation of salt(s) of sub-group IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib or IIb metal(s) (M') in basic aqueous solution; and in situ immobilization of the water-soluble (I) colloid, stabilized with hydroxide ions, on (II), which is also suspended in the solution. Production of catalysts containing mono- or multi-metal oxide (I) particles with diameters of 0.5-5 nm, fixed to a support (II), comprises hydrolysis and (co)condensation of salt(s) of sub-group IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib or IIb metal(s) (M') in basic aqueous solution; and in situ immobilization of the water-soluble (I) colloid, stabilized with hydroxide ions, on (II), which is also suspended in the solution. Independent claims are also included for: (1) Supported catalysts with metal oxide particles produced by this process; (2) Supported catalysts with metal oxide particles with diameters of 0.5-5 nm, fixed to a support, in which the particles contain oxides of not less than 3 metals, one of which can be a main group metal and the others metals, of 2 metals M', one platinum (Pt) and the other tin (Sn) or iridium (Ir), ruthenium (Ru), iron (Fe) or tungsten (W) or another M' or one Ir and the other M'.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 11 701 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**B 01 J 37/02**  
B 01 J 23/38  
B 01 J 27/232  
H 01 M 8/02

②① Aktenzeichen: 102 11 701.2  
②② Anmeldetag: 16. 3. 2002  
④③ Offenlegungstag: 25. 9. 2003

**DE 102 11 701 A 1**

<p>⑦① Anmelder: Studiengesellschaft Kohle mbH, 45470 Mülheim, DE</p> <p>⑦④ Vertreter: Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col., 50667 Köln</p>	<p>⑦② Erfinder: Reetz, Manfred Theodor, 45470 Mülheim, DE; Lopez, Marcel, 42929 Wermelskirchen, DE</p> <p>⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:</p> <table><tr><td>DE</td><td>198 52 547 A1</td></tr><tr><td>DE</td><td>197 34 975 A1</td></tr><tr><td>DE</td><td>100 32 400 A1</td></tr><tr><td>DE</td><td>17 93 519 A</td></tr><tr><td>DE</td><td>16 68 088 A</td></tr></table>	DE	198 52 547 A1	DE	197 34 975 A1	DE	100 32 400 A1	DE	17 93 519 A	DE	16 68 088 A
DE	198 52 547 A1										
DE	197 34 975 A1										
DE	100 32 400 A1										
DE	17 93 519 A										
DE	16 68 088 A										

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Verfahren zur in situ Immobilisierung von wasserlöslichen nanodispersierten Metalloxid-Kolloiden
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft besonders einfach herzustellende heterogene Katalysatoren, die durch in situ Immobilisierung von präformierten mono- oder multimetallischen Metalloxid-Partikeln auf einem oxidischen oder nichtoxidischen Träger erzeugt werden. Hierzu werden aus gängigen, wasserlöslichen Metallsalzen durch Hydrolyse und Kondensation Hydroxidionen-stabilisierte Metalloxid-Kolloide erzeugt, die auf in der Suspension vorhandenen Trägern immobilisiert werden. Mit diesem Verfahren lassen sich u. a. Brennstoffzellenkatalysatoren herstellen.

**DE 102 11 701 A 1**

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft besonders einfach herzustellende heterogene Katalysatoren, die durch in situ Immobilisierung von präformierten mono- oder multimetallischen Metalloxid-Partikeln auf einem oxidischen oder nichtoxidischen Träger erzeugt werden.
- [0002] Nanoskalige Übergangsmetall-Kolloide sind in der Katalyse von großem Interesse. Anwendungen finden sich beispielsweise in der organischen Synthese und als Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellen. Des Weiteren dienen sie als Bausteine in der Materialwissenschaft [G. Schmid, Clusters and Colloids, VCH, Weinheim, 1994]. Zur Darstellung von Metall-Kolloiden stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung. Neben den physikalischen Methoden, wie der Metallverdampfung oder der photochemischen bzw. radiolytischen Reduktion geeigneter Metallvorläufer, werden Metallkolloide hauptsächlich durch Reduktion gängiger in Wasser oder organischen Lösungsmitteln gelöster Metallsalze, wie  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  oder  $\text{AuCl}_3$ , mit einer breiten Palette chemischer Reduktionsmittel wie komplexe Hydride oder niedere Alkohole erhalten. Neben monometallischen Metallkolloiden sind mit Hilfe von reduktiven Methoden auch bimetallische Kolloide zugänglich, allerdings müssen die verwendeten Metalle ein ähnliches Redoxpotential aufweisen, weil andernfalls keine bimetallischen Kolloide gebildet werden. Durch die Entwicklung elektrochemischer Verfahren zur Darstellung von Metall und Bimetall-Kolloiden kann auf die Verwendung von chemischen Reduktionsmitteln verzichtet werden. Mittels der Variation der Elektrolyseparameter ist es möglich, die Größe der Metall-Kolloide gezielt zu beeinflussen [M. T. Reetz, S. A. Quaiser, Angew. Chem. 1995, 107, 2956; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2728]. Das von Reetz et al. entwickelte Metalloxid-Konzept erlaubt es schließlich, mittels einfacher basischer Hydrolyse wasserlöslicher Metallsalze Tensid- und Polymerstabilisierte Metalloxid-Kolloide herzustellen [M. T. Reetz, M. G. Koch, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 7933; DE 198525478 A]. Unter dem Aspekt der industriellen Relevanz wurde damit eine Methode entwickelt, die die gezielte Darstellung von nanoskaligen Metallpartikeln in Wasser als Lösungsmittel und ohne kostenintensive Reduktionsmittel ermöglicht. Ein weiterer Vorteil des Metalloxid-Konzepts liegt in der großen Zahl an zugänglichen Mischmetall-Systemen, die mit reduktiven Methoden nicht hergestellt werden können.
- [0003] Im Vergleich zu den metallischen Kolloiden ist aus der Literatur über die Darstellung und Eigenschaften nanoskaliger Metalloxide vergleichsweise wenig bekannt. Neben dem oben bereits angeführten wasserlöslichen Metalloxid-Kolloiden [M. T. Reetz, M. G. Koch, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 7933; DE 198525478 A] ist die Darstellung von  $\text{MnO}_2$  durch Radiolyse von  $\text{KMnO}_4$  [C. Lume-Pereira, et al., J. Phys. Chem. 1985, 89, 5772] beschrieben. Des Weiteren sind Polymerstabilisierte  $\text{RuO}_2$ -Kolloide hergestellt aus  $\text{RuO}_4$  bzw.  $\text{KRuO}_4$  bekannt [K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Angew. Chem. 1979, 91, 759; P. A. Christensen, et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1984, 80, 1451]. Über Hydrolyse von  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  in Gegenwart eines stabilisierenden Polymers werden  $\text{IrO}_2$ -Kolloide hergestellt [A. Harriman, et al., New J. Chem. 1987, 11, 757; M. Hara, C. C. Waraksa, J. T. Lean, B. A. Lewis, T. E. Mallouk, J. Phys. Chem. A 2000, 104, 5275; M. Hara, T. E. Mallouk, Chem. Comm. 2000, 1903].
- [0004] Katalysator-Systeme bestehend aus mehr als einer Aktivkomponente sind den entsprechenden monometallischen Systemen hinsichtlich ihrer Leistung vielfach überlegen. Einer gezielten Darstellung von bi- und multimetallischen Systemen wird daher auch in der Kolloidchemie immer mehr Aufmerksamkeit geschenkt. Zum Beispiel zeigten durch Reduktion mit Glycol hergestellte Palladium-Nickel-Mischkolloide bei einem molaren Verhältnis von  $\text{Pd/Ni} = 4/1$  die höchste Aktivität in der Reduktion von verschiedenen Nitroaromaten [P. Lu; N. Toshima Bull. Chem. Soc. Jpn., 2000, 73, 751-758]. Der gleiche Effekt wird im Fall von Platin-Rhodium Mischkolloiden beobachtet [K. Siepen, H. Bönemann, W. Brijoux, J. Rothe, J. Hormes, J. Appl. Organomet. Chem., 2000, 14, 549-556]. In der Reduktion von Butyronitril wiesen auch in diesem Fall die Mischkolloide ( $\text{Pt/Rh} = 1/9$ ) die höchste Aktivität auf.
- [0005] Der positive Einfluss einer Immobilisierung der Metallkolloide wird zum Beispiel an auf Ruß oder  $\text{SiO}_2$  fixierten Metallkolloiden deutlich. In der Hydrierung von 1,5-Cyclooctadien, Butyronitril, Cyclohexen und Crotonsäure zeigen die heterogenisierten Kolloid-Katalysatoren eine höhere Aktivität als entsprechende kommerzielle heterogene Katalysatoren [a) H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze-Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, J. Organomet. Chem. 1996, 520, 143-162; b) H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Pretzen, T. Joußen, R. Köppler, B. Korall, P. Neiteler, J. Richter, J. Mol. Catal. 1994, 86, 129-177].
- [0006] Tensidstabilisierte Platin-Ruthenium-Kolloide wurden auch für die Anwendung als Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-BZ) Katalysatoren hergestellt [U. A. Paulus, U. Endruschat, G. J. Feldmeyer, T. J. Schmidt, H. Bönemann, R. J. Behm, J. of Catalysis, 2000, 195, 383]. Dazu wurden Platin- und Rutheniumacetylacetonat unter Argon in trockenem Toluol mit Trimethylaluminium reduziert. Durch die Zugabe von nichtionischen Polyoxoethylenalkyl-Tensiden werden die Kolloide wasserlöslich gemacht und in einem dritten Arbeitsschritt auf Vulcan XC72 immobilisiert. Allerdings ist die Erfordernis von Inertgas-Arbeitstechniken sowie die vielen notwendigen Arbeitsschritte bei diesem Prozess von Nachteil. Außerdem ist davon auszugehen, dass in dem Katalysatormaterial weiterhin Aluminium enthalten ist, das sich unter Umständen störend auf die eigentliche Katalyse auswirkt.
- [0007] In den beschriebenen Fällen stellt der Stabilisator nur ein notwendiges Hilfsreagenz dar. Unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten wäre es bei der Präparation von aus präformierten Metallkolloiden hergestellten heterogenen Katalysatoren daher wünschenswert, auf den Stabilisator ganz verzichten zu können.
- [0008] Den alternativen Ansatz zur Herstellung von heterogenen Katalysatoren stellen die bekannten vor allen in den technischen Bereichen verwendeten Methoden wie Absorption, Fällung und Ionentausch von Metallionen auf Trägermaterialien dar. Dabei wird die Aktivkomponente erst nach dem Aufbringen der jeweiligen Metallionen auf dem Träger in mehreren Stufen durch Reduktion, Pyrolyse, Kalzination etc. generiert [a) A. B. Stiles, T. A. Koch, Catalyst Manufacture, Marcel Dekker, New York, 1995; b) M. Che, O. Clause, C. Marcilly in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Bd. 1 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, 1997].
- [0009] Für die Herstellung der kommerziellen Platin-Ruthenium/Vulcan XC72-Katalysatoren für Niedertemperatur-Brennstoffzellen wird hauptsächlich ein von Watanabe entwickeltes Verfahren angewendet. Dabei werden Platinsulfid-Komplexe oxidativ zersetzt und gleichzeitig ein Rutheniumsalz absorbiert. Nachteilig ist, dass bei der Synthese streng

auf die Einhaltung bestimmter pH-Werte geachtet werden muss. Erst in der letzten Stufe werden die 3–4 nm großen Platin-Ruthenium-Partikel durch Reduktion mit Wasserstoff generiert [M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 1987, 229, 395].

[0010] Ein weiteres Beispiel stellen Brennstoffzellen-Katalysatoren bestehend aus bis zu vier Metallen der Gruppe Pt, Rh, Ru, Pd, Ir dar. Die multimetallischen Katalysatoren werden allerdings auch über einen aufwendigen zweistufigen Absorptions- und Reduktions-Prozess hergestellt [S. Hitomi JP 2001118582 A2, sowie DE 100 47 935 A1].

[0011] Auch die Verwendung von Platin-Kolloiden als Vorläufer für die Aktivkomponente eines Brennstoffzellen-Katalysators ist beschrieben [Petrow et al. FR 2309045 A2, sowie US 4044193 A]. Dabei wird als Quelle für Platin-Kolloide  $H_2Pt(SO_3)_4$  eingesetzt, ein Platinsalz, das zuvor aus  $H_2PtCl_6$  durch Ligandenaustausch und anschließende Behandlung mit einem Ionentauscher als weißer Feststoff erhalten wird. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die Verwendung des zunächst aufwendig herzustellenden  $H_2Pt(SO_3)_4$ -Salzes, die zu erwartenden hohen Kosten durch die Verwendung zahlreicher Chemikalien [Ionentauscherharz, Natriumcarbonat, Natriumsulfit] sowie der mehrstufige Prozess, der schließlich zu einem fertigen Katalysator führt. Darüber hinaus ist mittels dieses Verfahrens auch nur ein Katalysator bestehend aus Platin als Aktivkomponente zugänglich.

[0012] Auch die Verwendung von Citrat als Reduktionsmittel zur Herstellung von Platin-Kolloiden als Vorläufer für einen Brennstoffzellen-Katalysator ist beschrieben [Y. Suguru, S. Terazono, E. Yanagsawa, JP 2001093531 A2]. Die nach der Reduktion durch Dodecylbenzylsulfonat stabilisierten Platin-Kolloide werden auf zuvor durch die Behandlung mit 60%iger Salpetersäure aktivierten Vulcan XC72R Leitrüß abgeschieden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Notwendigkeit der Verwendung eines Stabilisators sowie eines Reduktionsmittels.

[0013] Außerdem wird erst in einem zweiten Schritt die Aktivkomponente auf den noch zu aktivierenden Träger abgeschieden.

[0014] Einen vergleichsweise schnellen Zugang zu einer fertigen Katalysatorschicht für eine Polymer-Membran-Elektrolyt Brennstoffzelle (PEM-BZ) bietet ein alternatives Verfahren [Hitomi, JP 200111858 A]. Dabei wird zunächst aus Vulcan XC72 und dem Nafion-Polymer eine austreichbare Paste hergestellt. Damit wird ein 13 µm starken Film präpariert, in den innerhalb von 24 Stunden über Adsorption  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  eingebracht wird. Schließlich wird dieses Komposit bei 180°C mit Wasserstoff behandelt um das Platin zu reduzieren und die aktiven Partikel auf dem Träger zu generieren. Dieser Prozess wird zweimal durchgeführt und überschüssiges  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  mit 1 M Salzsäure aus dem Film ausgewaschen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist auch in diesem Fall der notwendiger Weise mehrstufige Prozess mit zwischengelagerten Trocknungsschritten und dem bei 180°C ablaufenden Reduktionsprozess.

[0015] Die aufgeführten Beispiele zur Präparation heterogener Katalysatoren zeigen die derzeit nicht gelösten generellen Nachteile:

1) Im Fall der Verwendung von Kolloiden als präformierte Aktivkomponenten müssen intermediär Stabilisatoren verwendet werden, um die unerwünschte Agglomeration zu verhindern. Die nachträgliche Entfernung des Stabilisators ist aufwendig und nicht immer quantitativ. Außerdem sind die erzielbaren Substanzmengen noch zu gering für technische Anwendungen.

2) Die auf klassische Weise hergestellten Katalysatoren erfordern häufig eine große Zahl an aufwendigen Arbeitsschritten. Des Weiteren wird die Aktivkomponente in ihrer endgültigen Form erst nach dem letzten Arbeitsschritt erhalten.

[0016] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, diese Nachteile zu vermeiden.

[0017] Eine unerwartete einfache Möglichkeit, diese Nachteile zu vermeiden, stellt die erfindungsgemäße in situ Immobilisierung von durch basische Hydrolyse gebildeten Metalloxid-Kolloiden auf einem oxidischen oder nichtoxidischen Träger dar. Dabei wird im Unterschied zu den bekannten Darstellungsmethoden für Metall- oder Metalloxid-Kolloide auf die Verwendung eines Stabilisators verzichtet. Auf diese Weise wird in einem einzigen Arbeitsschritt nach entsprechender Verfreinigung und Trocknung ein heterogener Katalysator erhalten, der als Aktivkomponente Metalloxid-Partikel enthält, die aus einem, zwei oder mehr verschiedenen, homogen gemischten Metalloxiden bestehen. Die Partikel weisen einen durchschnittlichen Durchmesser von 0,5–5 nm überwiegend von 1–3 nm, auf und sind gleichförmig über den Träger verteilt. Diese Beobachtung ist umso überraschender, als dass nicht davon auszugehen war, dass es möglich sein sollte, durch negativ geladene Hydroxid-Ionen stabilisierte Kolloide in einer basischen Lösung auf einem Träger zu fixieren.

[0018] Mit diesem Verfahren werden u. a. auch geträgerte Multimetalloxid-Katalysatoren zugänglich, die Oxide von mindestens drei unterschiedlichen Metallen enthalten, worunter auch ein Hauptgruppenmetall, insbesondere Sn, sein kann, sowie solche, die Oxide von zwei Metallen enthalten, wobei ein Metall Pt und das zweite Sn oder Ir, Ru, Fe oder W oder ein anderes Nebengruppenmetall sein kann, oder wobei ein Metall Ir und das zweite Metall ein anderes Nebengruppenmetall ist. Unter die mit dem erfinderischen Verfahren zugänglichen Katalysatoren fallen auch die für Brennstoffzellenanwendungen interessanten Kombinationen mit mindestens drei Nebengruppenmetallen, in denen jeweils die Oxide von Pt und Ir vorhanden sind, und die beliebige Kombinationen von mindestens drei Oxiden von Metallen ausgewählt aus der Gruppe Pt, Ir, Ru, Os, W, Mo, Pd und Sn, so z. B. die Kombinationen Pt/Ru/Mo, Pt/Ru/Os, Pt/Ru/Sn, Pt/Ru/Os/Ir.

[0019] Als Nebengruppenmetalle eignen sich die Metalle der Nebengruppen IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des PSE.

[0020] Eine Überführung der Metalloxide in die entsprechende reduzierte Form der Metalle auf dem Träger kann entweder während des späteren Katalyseprozesses oder zuvor durch Behandlung mit z. B. Wasserstoff, Hypophosphit, Formiat oder Alkoholen (z. B. Methanol, Ethanol, etc.) erfolgen, ohne dass dabei ein nennenswertes Partikelwachstum oder eine Veränderung der Stöchiometrie zu beobachten ist. Bei der Verwendung von elektrisch leitenden Rußen als Trägern ist außerdem eine Reduktion der Metalloxid-Partikel auf elektrochemische Weise möglich. Ein weiterer Vorteil der Methode ist im Fall der Verwendung von Kohlenstoff als Träger die Unempfindlichkeit des Katalysators gegenüber Luftsaurestoff. Im Gegensatz zu zum Beispiel Platin (0) auf Vulcan XC72 wird hier keine Selbstentzündung des Trägers beob-

achtet, denn das Metall liegt immobilisiert als Metalloxid vor.

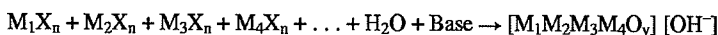
[0021] Dass es sich bei dem Verfahren tatsächlich um eine der Synthese der Metalloxid-Kolloide nachgeschaltete in situ Immobilisierung handelt, ist dadurch belegt, dass in Abwesenheit von einem geeigneten Träger nach einer entsprechenden kurzen Reaktionszeit eine klare Lösung ohne Niederschlag erhalten wurde und eine TEM-Aufnahme der Lösung Metalloxid-Partikel von einer Größe von 1–2 nm zeigt. Dies entspricht der Größe wie sie als Aktivkomponente auf dem Trägermaterial in einer TEM-Aufnahme gefunden wird. Bei zu langer Reaktionszeit wird in Abwesenheit eines Trägermaterials unerwünschte Agglomeration und Niederschlag des Metalloxids beobachtet.

[0022] Damit unterscheidet sich dieses neue Verfahren (von uns auch "Instant-Verfahren" genannt) von bekannten Verfahren, bei denen zunächst über Tränkung, Fällung oder Ionentausch gelöste Metallsalze auf einem Träger aufgebracht werden und in einem oder mehreren anschließenden Schritten die Aktivkomponente erst auf dem Träger in ihrer endgültigen Form und Größe generiert wird. Das neue Verfahren zeichnet sich also durch besondere Einfachheit aus.

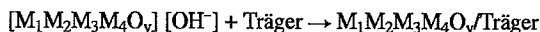
[0023] Die neue Methode der in situ Immobilisierung von kolloiden Metalloxiden besitzt unter anderem folgende Vorteile:

- 1) Die Verwendung von Wasser als kostengünstiges und umweltfreundliches Lösungsmittel.
- 2) Ein nahezu vollständiger Umsatz des Metallprecursors zu löslichen Metall- oder Multimetalloxiden (kein Metallverlust).
- 3) In nur einem Reaktionsschritt wird bis zu 20 Gew.-% Metall auf dem Träger immobilisiert.
- 4) Darstellung von nahezu monodispersen, gelösten oder geträgerten Nanopartikeln im Größenbereich von 0,5–5 nm, d. h. hohe Dispersion der Metalle.
- 5) Die durch Hydrolyse und Kondensation erhaltenen Metall- oder Multimetalloxid-Partikel weisen eine hohe strukturelle Stabilität bei hohen Temperaturen auf. Beispielsweise wurde für durchschnittlich 2 nm große Platin-Ruthenium-Osmium-Iridium-Oxid-Partikel nach einer Behandlung bei 500°C im XRD/DFA Experiment kein nennenswertes Partikelwachstum beobachtet.
- 6) Eine räumliche Konzentrierung der Partikel auf der Trägeroberfläche wird nicht beobachtet, stattdessen findet man eine gleichförmige Verteilung der Aktivkomponente auf dem Träger.
- 7) Durch mehrfache Behandlung des bereits mit Metall beladenen Trägers mit neuer Metallsalzlösung sind unter Erhalt der durchschnittlichen Partikelgröße und -verteilung auf dem Träger noch höhere Beladungen möglich.
- 8) Einfache Aufreinigung und Isolierung des Katalysatorpulvers durch Dialyse, Lyophilisation oder Zentrifugieren.
- 9) Einfache Reduktion der geträgerten Metall- bzw. Multimetalloxide mittels Hypophosphit, Formiat, Wasserstoff oder Alkoholen (z. B. Methanol, Ethanol, etc.) ohne nennenswerte Veränderung der Stöchiometrie und der Größenverteilung. Im Fall von auf elektrisch leitfähigen Rußen geträgerten Partikeln kann der Katalysator auch auf elektrochemische Weise reduziert werden.
- 10) Problemlose Handhabung der geträgerten Metalloxid- bzw. Multimetalloxid-Katalysatoren an Luft, im Gegensatz zu den entsprechenden geträgerten Metall-Katalysatoren, die an Luft einer Oberflächenoxidation ausgesetzt sind und unter Umständen zu Selbstentzündung neigen.
- 11) Trägerfixierung der Aktivkomponente in nur einer Reaktionsstufe, ohne weitere Aufarbeitungen bzw. Aktivierungsschritte.
- 12) Steuerung der Stöchiometrie der Bimetalle über einen weiten Bereich.

[0024] Erfindungsgemäß wird die wässrige Lösung oder ggf. Suspension eines Übergangsmetallsalzes, oder einer Mischung aus zwei oder mehreren Metallsalzen  $M_nX_n$ , zu der wässrigen Lösung einer Base und eines geeigneten Trägers gegeben. Die basische Suspension der Metallsalze und des Trägers wird bei erhöhter Temperatur bis zur vollständigen Immobilisierung der Metalloxid-Kolloide innig gerührt. Dies führt zunächst zur Hydrolyse der Metallsalze und zur Kondensation bzw. Co-Kondensation unter Bildung von kolloiden Monometalloxiden bzw. kolloiden Mischmetalloxiden, welche durch vorhandene Hydroxid-Ionen kurzzeitig elektrostatisch stabilisiert werden.



[0025] Die kolloiden Partikel werden aus der Lösung während der Reaktion sukzessive auf dem Träger immobilisiert, ohne dass eine unerwünschte Agglomeration oder ein Größenwachstum der Partikel auftritt.



[0026] Für die Herstellung von Mono- und Multimetalloxiden kommen als Precursor gängige Salze der Metalle der Nebengruppen IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib und IIb des Periodensystems in Frage; gleiches ist möglich unter Verwendung eines oder mehrerer dieser Salze in Kombination mit dem Salz eines Metalls aus den Hauptgruppen des Periodensystems, wobei insbesondere Salze des Zinns in Frage kommen.

[0027] Als Basen dienen Carbonate, Hydrogencarbonate, Hydroxide, Phosphate oder Hydrogenphosphate der Alkali- und Erdalkalimetalle wie LiOH, NaOH, KOH, LiHCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, CsHCO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Bevorzugt werden Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CsCO<sub>3</sub> oder MgCO<sub>3</sub> eingesetzt.

[0028] Die zur Umsetzung verwendete Reaktionstemperatur liegt zwischen 20 bis 100°C, bevorzugt zwischen 50°C und 90°C.

[0029] Die Teilchengröße der nanostrukturierten Metalloxid-Kolloide liegt zwischen 0,5 nm und 5 nm, vorzugsweise zwischen 1 und 3 nm. Die stöchiometrische Zusammensetzung der gewünschten Bimetall- und Multimetalloxid-Kolloide lässt sich einfach über die entsprechend vorgegebene Menge der eingesetzten Metallsalze steuern.

**[0030]** Die erhaltenen kolloiden Metalloxide sowie die entsprechenden Katalysatoren lassen sich mit Hilfe zahlreicher physikalischer Methoden charakterisieren, darunter u. a. TEM, HRTEM/EDX, SEM/EDX, XRD/DFA, XPS, UV-Spektroskopie sowie Cyclovoltammetrie im Fall von auf elektrisch leitenden Rußen immobilisierten Partikeln.

**[0031]** Als Träger der wasserlöslichen Metalloxid-Kolloide können zur Herstellung von heterogenen Katalysatoren zahlreiche oxidische und nichtoxidische Feststoffe verwendet werden, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , Ruß oder Aktivkohle.

**[0032]** Die hier beschriebenen Metall-, Bimetall- oder Multimetalloxid-Kolloide finden Anwendung als Katalysatoren oder Precursor von Katalysatoren für organischchemische Umsetzungen wie Hydrierungen, Oxidationen oder C-C- und anderen Verknüpfungsreaktionen. Die Anwendung als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen bietet sich ebenfalls an und ist angesichts der geringen Herstellungskosten von besonderer Bedeutung.

#### Beispiel 1

##### Immobilisierung präformierter Hydroxid-stabilsierter Platindioxid-Kolloide

**[0033]** In ein 20-ml-GC-Gefäß wurde 2 ml einer gesättigten Lithiumcarbonatlösung und 6 ml UHQ Wasser gegeben. Unter Rühren wurde 1 ml einer 0,1 M Hexachlorplatinsäure-Stammlösung zugegeben. Zum Schluss wurde mit 2 ml UHQ-Wasser auf 10 ml aufgefüllt und das Gefäß verschlossen. Die Lösung wurde für 10 Stunden bei 60°C gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt bis das UV-Spektrum keine Veränderung in der Plasmonbande zeigt. Sobald keine Veränderung mehr im Spektrum auftrat wurde eine Probe für die TEM entnommen. Anschließend wurden 78 mg Vulcan XC72 Ruß zugesetzt, um die entstandenen Hydroxid-Ionen stabilisierten Platindioxid-Kolloide zu immobilisieren. Nach 20 Stunden war die Trägersung abgeschlossen. Zur Aufarbeitung wurde die Suspension in der Zentrifuge für 10 Minuten bei 5000 U/min sedimentiert. Der Feststoff wurde dreimal mit Aceton/Wasser (1/1) gewaschen und zentrifugiert.

Ausbeute: 85,5 mg

SEM/EDX: 8,27 Gew-% Pt

TEM (Kolloid):  $2,0 \pm 0,5$  nm

TEM (Katalysator): 1–2 nm

#### Beispiel 2

##### Immobilisierung präformierter Hydroxid-stabilsierter Platin-Ruthenium-Oxid-Kolloide

**[0034]** In ein 20 ml GC-Gefäß wurde 4 ml einer gesättigten Lithiumcarbonat-Lösung und 4 ml UHQ-Wasser gegeben. Dazu wurde zuerst 0,05 mmol Hexachlorplatinsäure gelöst in 1 ml UHQ-Wasser und anschließend 0,05 mmol Rutheniumtrichlorid gelöst in 1 ml Wasser gegeben. Die Lösung hatte nun einen pH-Wert von ca. 9–10. Das GC-Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und die Metallsalzlösung für 10 Stunden bei 60°C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mit UV-Spektroskopie anhand der Abnahme der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Absorption bei 260 nm verfolgt bis das UV-Spektrum keine Veränderung in der Plasmonbande zeigte. Sobald keine Veränderung mehr im Spektrum auftrat wurde eine Probe für die TEM entnommen (Fig. 1: TEM links). Anschließend wurde 78 mg des Vulcan XC72 Leitrußes zugesetzt und für weitere 12 Stunden bei 60°C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Suspension in der Zentrifuge für 10 Minuten bei 5000 U/min sedimentiert. Der Feststoff (Fig. 1: TEM rechts) wurde dreimal mit Aceton/Wasser = 1/1 gewaschen und zentrifugiert.

Ausbeute: 38,1 mg

SEM/EDX: 2,58 Gew-% Pt; 1,97 Gew-% Ru

TEM ( $\text{PtRuO}_x$ -Kolloid):  $1,4 \pm 0,3$  nm

TEM ( $\text{PtRuO}_x$ -Katalysator):  $1,8 \pm 0,4$  nm

#### Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der geträgerten Katalysatoren

##### AAV1 Reinigung der verwendeten Glasgeräte

**[0035]** Die verwendeten Glaskolben wurden vor der Verwendung mit Königswasser von eventuellen Metallspuren befreit. Zur Entfernung eventuell vorhandener Schluffreste wurden die Kolben anschließend unter heißem Wasser mit einem Scheuermittel und zum selben Zweck mit Methyl-tert.-butylether ausgespült.

##### AAV2 Instant-Verfahren

**[0036]** In einem nach AAV1 gereinigten Zweihalskolben bzw. einem 20-ml-GC-Gefäß wurden 3 Äquivalente Lithiumcarbonat in 3/5 des für einen 10 mM Ansatz notwendigen Volumens an UHQ-Wasser gelöst. Zu der Lösung wurde die für eine 20 Gew.-%ige Beladung nötige Menge Ruß gegeben. In diese Suspension wurde, gelöst in 1/5 des Volumens des UHQ-Wassers, die gewünschte Menge Edelmetallsalz zugegeben. Mit der verbliebenen Menge wurde der Rest des Metallsalzes in das Reaktionsgefäß überführt, so daß eine 10 mM Lösung bezüglich des Edelmetallgesamtgehalts erhalten wurde. Der pH-Wert der Suspension sollte zwischen 9 und 10 gelegen haben. Die Suspension wurde bei 60°C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mit Hilfe der UV-Spektroskopie beobachtet. Die Proben wurden zunächst bei 14000 U/min zentrifugiert. Zu Anfang wurde der Überstand 1/100 verdünnt und die 0,1 mM Lösung vermessen. Sobald keine oder eine unveränderliche Absorption im UV-Spektrum beobachtet wurde war die Reaktion beendet. Die Suspension wurde zentrifugiert und der Feststoff dreimal mit Wasser/Methanol (1/1) gewaschen und wieder zentrifugiert. Zum

# DE 102 11 701 A 1

Schluß wurde der beladene Ruß mittels Gefriertrocknung getrocknet.

## Beispiel 3

in-situ Immobilisierung von Hydroxid-stabilisierte Metalloxid-Kolloide

Durchführung: Nach AAV2

Tabelle 1

Hergestellte Platindioxid/Vulcan-Katalysatoren

Kat.	V	Platin	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ruß	t	Ausbeute	W <sub>Metall</sub>	d <sub>TEM</sub>
	[ml]	[mmol]	[mmol]	[mg]	[h]	[mg]	[Gew.-%]	[nm]
BK13	50	0,5	1,5	400	6	387,0	13,17	1,2 ± 0,3
BK14	100	0,9	3,0	800	10	945,0	15,12	1,6 ± 0,4
BK15	100	1,1	3,0	800	22	1035,0	17,57	1,3 ± 0,3

## Beispiel 4

Doppelte direkte Trägerung von Platin auf Vulcan XC72 Ruß BK23

[0037] In einem nach AAV1 gereinigten 50-ml-zweihalskolben wurden 20 mg des Katalysators BK15 (17,57 Gew.-% Platin, 3,6 mg Pt) in 18 ml UHQ-Wasser suspendiert. Dazu wurde 1 ml einer gesättigten Lithiumcarbonat-Lösung gegeben. Zuletzt wurden 4,0 mg Platin als Hexachlorplatinsäure (9,3 mg 43 Gew.-% Pt in H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> nach EA) gelöst in 1 ml UHQ-Wasser zugegeben. Die Suspension hatte dannach einen pH-Wert von 10,3. Nun wurde die Suspension für 24 Stunden bei 60°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mittels zweier Dialysen gegen 200 ml Wasser gereinigt und abschließend gefriergetrocknet.

Ausbeute: 20,3 mg

SEM/EDX: 32,4 Gew.-% Platin

TEM (BK23): 1,4 ± 0,3 nm

## Beispiel 5

Trägerung der Platindioxid-Kolloide auf verschiedenen Rußen

Darstellung nach AAV2

Tabelle 2

Immobilisierung von Platindioxid-Kolloiden auf verschiedenen Leitrußen

Kat.	Träger	Ziel- Beladung	Ruß-Einwaage [mg]	W <sub>Pt</sub> [Gew.-%]	d <sub>TEM</sub> [nm]
BK24	EB111-Ruß	20 Gew.-%	78,0	14,09	1,4 ± 0,3
BK25	EB111-Ruß	30 Gew.-%	45,5	15,06	1,6 ± 0,4
BK26	N220-Ruß	20 Gew.-%	78,0	17,59	1,8 ± 0,4
BK27	EB171-Ruß	20 Gew.-%	78,0	18,69	1,6 ± 0,4
BK28	N234-Ruß	20 Gew.-%	78,0	18,98	1,6 ± 0,3
BK29	N234graph-Ruß	20 Gew.-%	78,0	21,71	1,7 ± 0,3
BK30	Printex XE2-Ruß	20 Gew.-%	78,0	17,78	1,3 ± 0,3

## Beispiel 6

Bi-, tri-, und tetrametallische Systeme nach der Instant-Methode

Durchführung: Nach AAV11

Tabelle 3

Herstellte bi-, tri-, und tetrametallischen Metalloxid/Vulcan-Katalysatoren

Kat.	V [ml]	Metall [mmol]	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ [mmol]	Vulcan-Ruß [mg]	Ausbeute [mg]	$w_{\text{Metall}}$ [Gew.-%]	$d_{\text{TEM}}$ [nm]
BK31	20	0,10 Pt 0,10 Ru	0,6	119	81,0	8,15 Pt 5,08 Ru	$1,3 \pm 0,3$
BK32	50	0,25 Pt 0,15 Ir	1,5	296	358,0	11,29 Pt 6,56 Ir	$1,6 \pm 0,4$
BK33	20	0,10 Pt 0,10 Os	0,6	15	118,0	6,19 Pt 6,89 Os	$1,2 \pm 0,3$
BK34	100	0,68 Pt 0,34 Ru 0,34 Mo	1,5	800	824,0	13,22 Pt 3,84 Ru 1,92 Mo	$1,6 \pm 0,5$
BK35	30	0,07 Pt 0,07 Ru 0,07 Os	0,6	130	138,0	4,07 Pt 1,91 Ru 0,33 Os	$1,3 \pm 0,3$
BK42	60	0,15 Pt 0,06 Ru 0,02 Os	0,7	160	229,0	18,90 Pt 5,57 Ru 1,62 Os	1 - 2
BK41	60	0,11 Pt 0,10 Ru 0,03 Os 0,01 Ir	0,8	160	213,0	13,38 Pt 9,14 Ru 1,45 Os 1,02 Ir	1 - 2
BK43	30	0,06 Pt 0,06 Sn	0,2	80	57,0	63,61 Pt 36,39 Sn	1 - 2

## Beispiel 7

Reduktion der direkt geträgerten Platindioxid-Kolloide

## Als Suspension

[0038] In einem 100-ml-stickstoffkolben wurden 50 mg des Katalysators BK14 in 20 ml UHQ-Wasser suspendiert. Der Kolben wurde dreimal evakuiert und mit Argon gespült. Anschließend noch dreimal evakuiert und mit Wasserstoff belüftet. Dann wurde die Suspension für 24 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reduktion wurde das Wasser mittels Gefriertrocknung entfernt.  
TEM (BK14red):  $2,3 \pm 0,6$  nm

## Trockene Reduktion

[0039] 50 mg des Katalysators BK15 wurden in einen argonisierten, ausgeheizten Schlenkkolben gegeben. Das Gefäß wurde verschlossen und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurde wieder dreimal evakuiert und mit Wasserstoff belüftet. Der Katalysator wurde für 24 Stunden in der Wasserstoffatmosphäre belassen. Dannach wurde wieder mit Argon gespült und der Katalysator mittels TEM analysiert.  
TEM (BK15red):  $2,4 \pm 0,7$  nm

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, die trägerfixierte Mono- oder Multimetalloxidpartikel mit Parti-



- keldurchmessern zwischen 0,5 und 5 nm enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Metallsalz bzw. eine Mischung von mehreren Metallsalzen in einer basischen wässrigen Lösung hydrolysiert und kondensiert bzw. kokondensiert wird, wobei als Metalle solche der Nebengruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des PSE eingesetzt werden, und
- 5 das so erhaltene Hydroxidionen-stabilisierte wasserlösliche Mono- oder Multimetalloxidkolloid auf dem in der Lösung zusätzlich als Suspension vorhandenen Träger in situ immobilisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Metallsalz zusätzlich das Salz eines Hauptgruppenmetalls eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Hauptgruppenmetall Zinn ist.
4. Verfahren nach Ansprüchen 2–3, wobei das Metallsalz  $\text{SnCl}_2$  oder  $\text{SnCl}_4$  ist.
- 10 5. Verfahren nach Ansprüchen 1–4, wobei als Träger oxidische Träger verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei als oxidische Träger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  oder  $\text{La}_2\text{O}_3$  verwendet werden.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1–4, wobei als Träger nichtoxidische Träger in Form von Ruß oder Aktivkohle verwendet wird.
- 15 8. Verfahren nach Ansprüchen 1–7, wobei als Base ein Carbonat, Hydrogencarbonat, Hydroxid, Phosphat oder Hydrogenphosphat eines Alkali- oder Erdalkalimetalls verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei als Base  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{MgCO}_3$  verwendet wird.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1–9, wobei die Reaktionstemperatur zwischen 20 und 100°C liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Reaktionstemperatur zwischen 50 und 90°C liegt.
- 20 12. Verfahren nach Ansprüchen 1–11, wobei das Mengenverhältnis der Metalle in den multimetalischen Metalloxid-Partikeln durch das Mengenverhältnis der eingesetzten Metallsalze gesteuert wird.
13. Verfahren nach Ansprüchen 1–12, dadurch gekennzeichnet, dass die immobilisierten Metalloxid-Partikel anschließend reduziert werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei als Reduktionsmittel Wasserstoff, Hypophosphit, Formiat oder ein Alkohol verwendet wird.
- 25 15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei als Alkohol Methanol oder Ethanol verwendet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 13, wobei als Träger elektrisch leitender Ruß verwendet wird und die Metalloxid-Partikel elektrochemisch reduziert werden.
17. Geträgerte Katalysatoren mit Metalloxidpartikeln, die gemäß einem Verfahren der Ansprüche 1–16 hergestellt sind.
- 30 18. Geträgerte Katalysatoren mit Metalloxidpartikeln, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxidpartikel mit Partikeldurchmessern zwischen 0,5 und 5 Nanometer auf Trägern fixiert sind, wobei die Partikel Oxide von mindestens drei Metallen enthalten, wobei ein Metall ein Hauptgruppenmetall sein kann und die anderen Metalle solche der Nebengruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des PSE sind,
- 35 oder von zwei Metallen enthalten, wobei ein Metall Pt und das andere Metall Sn oder Ir, Ru, Fe oder W oder ein anderes Metall der Nebengruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des PSE ist.
- oder ein Metall Ir und das andere Metall ein Metall der Nebengruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des PSE ist.
- 40 19. Geträgerte Katalysatoren nach Anspruch 18 mit Oxiden von mindestens drei Metallen, wobei in den Metalloxidpartikeln Oxide von Pt und Ir und von mindestens einem weiteren Metall der Nebengruppen IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb des PSE enthalten sind.
20. Geträgerte Katalysatoren nach Anspruch 18, wobei das Hauptgruppenmetall Zinn ist.
21. Geträgerte Katalysatoren nach Ansprüchen 18–20, die Oxide von mindestens drei Metallen, ausgewählt aus der Gruppe Pt, Ir, Ru, Os, W, Mo, Pd und Sn, enthalten.
- 45 22. Geträgerte Katalysatoren nach Ansprüchen 18–21, wobei die Träger nichtoxidische Träger in Form von Ruß oder Aktivkohle sind.
23. Geträgerte Katalysatoren nach Ansprüchen 17–22, wobei die Träger oxidische Träger sind.
24. Geträgerte Katalysatoren nach Anspruch 23, wobei die Träger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  oder  $\text{La}_2\text{O}_3$  sind.
- 50 25. Geträgerte Katalysatoren nach Ansprüchen 17–24 mit Partikeldurchmessern zwischen 1 und 3 nm.
26. Anwendung der Katalysatoren gemäß Ansprüchen 17–25 als Katalysatoren oder Precursor von Katalysatoren für Hydrierungen, Oxidationen oder Verknüpfungsreaktionen.
27. Anwendung der Katalysatoren gemäß Ansprüchen 17–25 als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen.
- 55 28. Anwendung der Katalysatoren gemäß Anspruch 27, wobei Pt/Ru/Mo-, Pt/Ru/Os-, Pt/Ru/Sn- oder Pt/Ru/Os/Ir-Multimetalloxide als Katalysatoren eingesetzt werden.

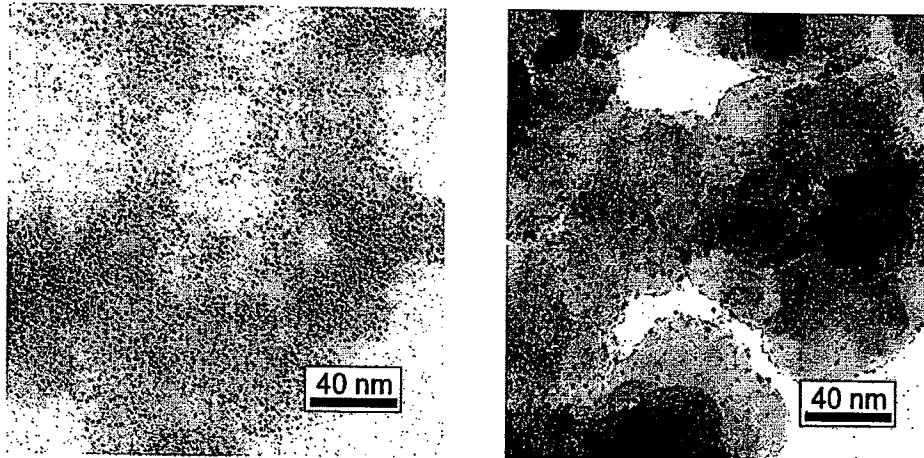
---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

Figur 1



Figur 1: TEM-Aufnahme des Hydroxid-Ionen-stabilisierten PtRuOx-Kolloids (links) und des im Anschluss daraus erhaltenen geträgerten PtRuOx-Katalysators (rechts).